

22. G. Lunge: Ueber einen vermeintlichen Fehler beim Arbeiten mit dem Nitrometer.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XVIII, 1391) hatte ich mich gegen die Behauptung von Allen gewendet, dass man zur Gewinnung von genauen Resultaten bei der Bestimmung von Stickstoffsäuren mittelst des »Nitrometers« zuletzt die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnen müsse, um das darin gelöste Stickoxyd auszutreiben. In der *Chemical News* vom 1. Januar d. J. (S. 6) widerspricht mir Hr. T. Bayley (auf dessen Versuche Allen sich damals gestützt hatte), indem er behauptet, dass Stickoxyd in der, Mercurosulfat enthaltenden, Schwefelsäure des Nitrometers viel mehr als in reiner Schwefelsäure löslich sei; man erhalte in der That 0.45—0.5 ccm Stickoxyd, wenn man diese Flüssigkeit verdünne, und dies zeige sich namentlich deutlich, wenn man das Gas herauslasse und nun Wasser zu der im Nitrometer befindlichen Säure zulasse, wo dann beim Schütteln wieder Gas entbunden werde. Auch habe er die Löslichkeit des Stickoxyds in einer Lösung von Mercuronitrat in conc. Schwefelsäure direct bewiesen, indem ein mit 14.678 g dieser Flüssigkeit gefüllter Kugelapparat beim Durchleiten von getrocknetem Stickoxyd sein Gewicht um 0.0098 g vermehrt habe.

Auf letzteren Versuch wird wohl an sich wenig Werth zu legen sein, um so weniger, als dadurch keinesfalls bewiesen wird, dass die angeblich aufgenommene minimale Menge Stickoxyd beim Verdünnen mit etwas Wasser frei wird. Die im Nitrometer selbst von Bayley erhaltenen Resultate sind nun aber ganz sicher auf Versuchsfehler zurückzuführen, wie sie nach meiner Erfahrung allerdings bei den mit dem Nitrometer weniger Geübten leicht vorkommen.

Bei genauer Wiederholung der von Bayley beschriebenen Versuche habe ich nie messbare Mengen von Stickoxyd frei machen können, und zu demselben Resultate sind auch die HHrn. Professor Treadwell und stud. chem. Schniter gekommen, welche beide die Freundlichkeit hatten, auf mein Ansuchen diese Sache unabhängig von mir zu untersuchen. Ebenso haben die HHrn. Pattinson und Laidler in Newcastle die betreffenden Versuche wiederholt und genau dasselbe Resultat wie ich erhalten.

Die von Bayley erhaltenen Resultate lassen sich vielleicht folgendermaassen erklären. Beim Schütteln des Nitrometers bleibt gewöhnlich ein Tropfen der Säure in dem verengerten Theile des Rohres unmittelbar unter dem Hahne eingeschlossen, so dass der Quecksilberschaum nicht bis zum Hahne dringt. Wenn man nicht durch Aufrechtstellen des Rohres, Rütteln bis zum Herabfließen des Tropfens, erneuertes Schütteln und mehrmalige Wiederholung dieser

Manipulation jenen Tropfen vollständig beseitigt, so wird dort oben etwas unzersetztes Nitrosylsulfat bleiben, das natürlich beim Einlassen von Wasser heruntergewaschen und bei erneutem Schütteln zersetzt wird. Dass ein solcher Fehler leicht vorkommt, wird jeder öfters mit dem Nitrometer Arbeitende daran bemerken, wenn beim Auslassen der Säure das Quecksilber, an der obersten Stelle der Rohres ankommend, daselbst Gasentwicklung hervorruft. Dies ist mir öfters selbst vorgekommen, und musste natürlich stets zur Verwerfung der vorausgegangenen Analyse führen. Wenn ferner das Gas herausgelassen wird, so geht natürlich das Stickoxyd im Becher des Nitrometers in Berührung mit der Luft in höhere Stickstoffoxyde über, von denen etwas durch die den Becher benetzende Schwefelsäure aufgenommen werden muss. Wenn man nun bei Wiederholung des Bayley'schen Versuches den Becher erst gründlich auswäscht, ehe man das Wasser zur Verdünnung der Nitrometersäure hineingiebt, so bekommt man durchaus kein weiteres Gas im Nitrometer; wird aber diese Vorsicht (von der Bayley nichts erwähnt) ganz oder theilweise vernachlässigt, so wird man unter Umständen noch viel mehr Gas bekommen können, als es ihm passirte. Das liegt aber durchaus nicht an der Methode, sondern nur an der Ausführung derselben.

Ich habe übrigens jetzt an dem Nitrometer eine kleine Verbesserung angebracht; die Längsbohrung des Hahnes krümmt sich nicht nur aufwärts in den Becher, sondern auch am Ende des Hahnes abwärts, so dass man die Säure leichter ablaufen lassen kann.

Zürich, 23. Januar 1886.

23. Arthur T. Mason: Beiträge zur Kenntniss der Alkylendiamine.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Veranlasst durch Hrn. Prof. V. Merz, untersuche ich, in wie fern die Reactionsverhältnisse des Aethylendiamins und verwandter Diamine mit denen der aromatischen Orthodiamine übereinstimmen. Dass das Aethylendiamin sich leicht in Verbindungen mit geschlossener Atomkette umwandeln lässt, beweist schon die Existenz des so lange bekannten, sich an das Piperidin anlehnenen Diäthylendiamins. Das Triäthylendiamin verfügt sogar über zwei derartige Ketten, welche aber einen Theil der Atome gemeinsam haben.

Ich habe zunächst Aethylendiamin und Phenanthrenchinon in warmer Eisessiglösung vermischt, nach kurzer Zeit Wasser zugesetzt,